DESSULFURAÇÃO

A presença de enxofre nos aços é geralmente prejudicial, por ser responsável por um fenômeno denominado fragilidade a quente que deteriora as propriedades mecânicas do material. O fenômeno que ocorre em tratamentos térmicos ou durante a conformação mecânica a quente se deve à presença de sulfetos de ferro que possuem um baixo ponto de fusão. No diagrama de equilíbrio Fe-S, Figura 93, pode-se observar que para teores de enxofre superiores a aproximadamente 0,01% há a formação do sulfeto líquido "FeS", que só solidifica a temperaturas inferiores a 998°C. Portanto, qualquer tratamento que leve o aço a temperaturas a esta, oferece o risco de os sulfetos, geralmente presentes em contorno de grão, se liquefazerem, enfraquecendo o aço. A adição de Mn reduz este risco, porque se forma o MnS que é sólido nestas temperaturas. Assim mesmo, a presença de sulfetos sólidos não é, em geral, conveniente, pois o aço ao ser laminado tem seus sulfetos alongados pela conformação, com o que as propriedades do aço se tornam anisotrópicas. Os problemas são tanto mais sérios quanto maior o teor de enxofre. De um modo geral, um aço deve possuir menos de 0,04% de enxofre.

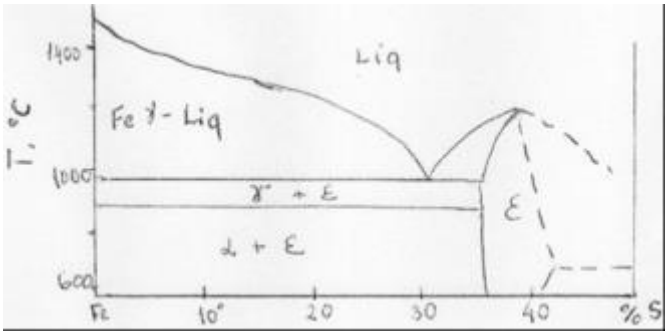


Figura 93 - Diagrama de equilíbrio Fe-S

Mecanismo Da Dessulfuração

Para se retirar o excesso de enxofre do aço, utiliza-se escórias adequadas, isto é, a formação de uma fase imiscível no banho metálico. A oxidação do enxofre do aço, simplesmente por reação do oxigênio do ar:

$$S + O2 \rightarrow SO2 \quad (140)$$

não ocorre, pois a variação de energia livre dessa reação é muito pouco negativa. Poderia ser aventada a possibilidade de se retirar o S do banho sob a forma de sulfato para a escória. Mas se pode comprovar que para que isto ocorresse seria necessário que a atividade de oxigênio fosse superior ao que corresponde a uma pressão de 10-3 atm de O2. Como as pressões de O2 nos processos siderúrgicos estão, em geral, abaixo de 10-4 atm, só se pode pensar em retirar o enxofre para a escória sob a forma de sulfeto. Efetivamente, o ΔG° das seguintes reações (no estado padrão) são muito negativos:

$$FeS + Ca \rightarrow CaS + Fe \quad (141)$$

$$FeS + Mn \rightarrow MnS + Fe \quad (142)$$

Potencial de Enxofre

Define-se o potencial de enxofre de um banho metálico como sendo igual a:

$$\mu_{S_2} = RT \ln p_{S_2} \qquad (143)$$

sendo p_{S_2} aquela pressão de enxofre que mantivesse em equilíbrio o enxofre do banho metálico em questão, isto é, o equilíbrio:

$$S_{2(g)} \rightarrow 2\underline{S} \qquad \Delta G° = -63.040 + 10{,}54T \qquad (144)$$

O potencial de S pode ser calculado para dada temperatura, da porcentagem do S no aço a partir das equações (143) e (144):

$$-63040 + 10{,}54T = -RT \ln (h_S)^2 / p_{S_2} \qquad (145)$$

onde h_S é a atividade do S no aço em relação ao estado-padrão "1% em Fe". A atividade é dada por $h_S = f_S$. %S, sendo f_S o coeficiente de atividade. Portanto de (145):

$$\mu_{S_2} = -63040 + 10{,}54T + 2RT \ln (f_S.\%S) \qquad (146)$$

A vantagem de se usar o estado-padrão "1% em Fe" é que, para o enxofre em aços o coeficiente de atividade não é muito diferente de l e portanto hS ~ %S. Quando for necessário levar em considerações o fato de fS não ser igual à unidade, será preciso calcular seu valor preciso a partir dos coeficientes de interação entre S e os demais elementos minoritários do banho. Coeficientes de interação são fornecidos por Carvalho et alii em "Dados termodinâmicos para Metalurgistas" - Ed. UFMG (1977). Por exemplo para um aço contendo: %C = 0,08; %Si = 0,05; %Mn = 0,85 e %S = 0,25 , se encontrará um valor para fS de 0,961. Introduzindo este valor na equação (146) se poderia encontrar, para uma temperatura 1873k, o valor do potencial de S de miS2 = –53.913 cal/mol de S. Como se pode ver da equação (146), quanto mais negativo o potencial de enxofre, tanto menor é a concentração de enxofre no aço.

Dessulfuração com Escórias Sintéticas

As escórias sintéticas que possuem elevada capacidade de dessulfuração tem como principal componente o óxido de cálcio e, sob o ponto de vista molecular, pode se escrever a dessulfuração como:

$$CaO + FeS \rightarrow FeO + CaS \text{ ou } CaO + S \rightarrow CaS + O \quad \Delta G° = 27.390 - 9{,}24T$$

Esta reação é endotérmica e, portanto, quanto maior a temperatura, mais o equilíbrio se deslocará para a direita, isto é, no sentido em que a dessulfuração melhora com o aumento da temperatura. A Figura 95 mostra a influência da temperatura na dessulfuração, o que faz prever que a presença de Ca e Mn na escória talvez possa facilitar a retirada do S dissolvido no ferro. Como se passa de S para CaS por redução e não por oxidação, deve ser procurada a dessulfuração em condições redutoras e não oxidantes.

As equações (141) e (142) são representações moleculares do processo de dessulfuração. A teoria iônica permite uma aproximação mais clara ao que são as condições adequadas da escória para a dessulfuração.

Segundo a teoria iônica, o enxofre está na escória sob a forma do íon S2-, em certa competição com os íons O2-, apesar de o oxigênio ter mais tendência a captar elétrons que o enxofre. Pode-se escrever, então, a reação de dessulfuração como:

$$S + O^{2-} \rightarrow S^{2-} + O \quad (147)$$

onde as espécies iônicas sempre se encontram na escória e as espécies sublinhadas estão dissolvidas no banho metálico. A constante de equilíbrio da reação (147) será dada por:

$$K = \frac{a_{S^{2-}}}{a_S}\frac{a_O}{a_{O^{2-}}} \qquad (148)$$

A distribuição de enxofre entre escória e banho será, pois, avaliada por:

$$\frac{a_{S^{2-}}}{a(S)} = K.\frac{a_{O^{2-}}}{a(O)} \qquad (149)$$

Dessa relação se vê que para manter alto o teor de enxofre na escória e baixo no banho metálico, é necessário manter elevada a basicidade da escória (alto teor de O2-) e baixa a atividade do oxigênio no banho metálico (isto é, uma escória com baixo poder oxidante). Assim, ficam claras as condições fundamentais para dessulfurar: escória redutora, isto é, com baixa concentração de FeO e basicidade elevada. A Figura 94 mostra a influência da composição de escórias do tipo SiO2-CaO/ MgO-FeO sobre a distribuição do enxofre entre escória e banho.

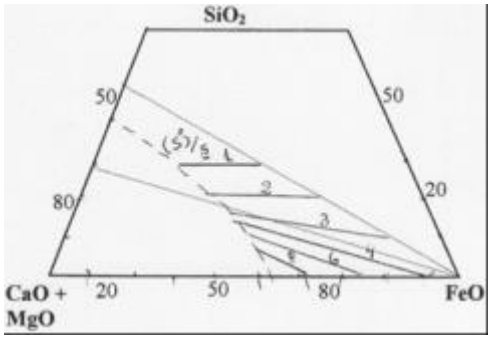


Figura 94 - Distribuição de enxofre entre a escória e o aço líquido, em função da composição da escória

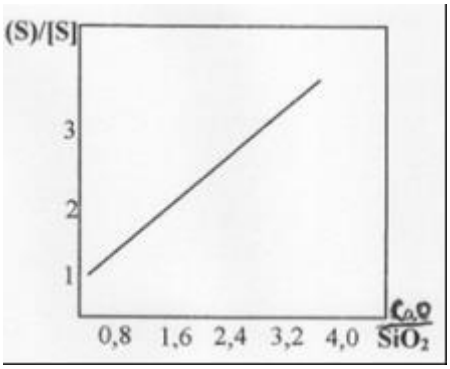


Figura 95 - Teor do S no gusa (ou aço) em equilíbrio com o Mn

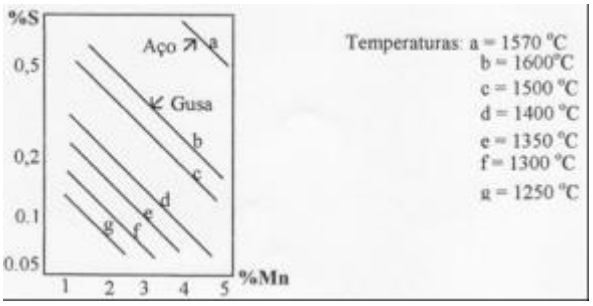


Figura 96 - Influência da basicidade sobre a distribuição de S entre escória e metal durante refino em forno elétrico

Como já se viu, a equação que melhor representa a dessulfuração é a que provêm da teoria iônica (equação 147) já que o FeS e o FeO não existem no metal como tais e os óxidos devem ser dissociados em seus íons, na escória. A constante de equilíbrio da reação (147) foi dada na equação (148):

$$K = \frac{a_{S^{2-}}}{a_{O^{2-}}} . \frac{a_{[O]}}{a_{[S]}}$$

Sendo γ_S o coeficiente de atividade do S na escória, tem-se que:

$$\gamma_S = \frac{a_{S^{2-}}}{\%S} \qquad (150)$$

onde (%S) é a porcentagem do S na escória.

Introduzindo (150) na constante de equilíbrio (148), pode-se obter:

$$(\%S) = K \frac{a_{O^{2-}}}{\gamma_S} . \frac{a_{[S]}}{a_{[O]}} \qquad (151)$$

A parcela $K.a_{O^{2-}} / \gamma_S$ depende apenas da composição da escória e é usada para definir a capacidade de dessulfuração da escória, sendo também chamada de capacidade de sulfeto da escória e sua notação clássica é Cs', assim:

$$C_S' = K. \frac{a_{O^{2-}}}{\gamma_S} = (\%S). \frac{a_{[O]}}{a_{[S]}} \qquad (152)$$

Considerando o coeficiente de atividade do S no metal como sendo $f_S = 1$, temos a$[S]$=$[\%S]$ e, portanto:

$$C_S' = \frac{(\%S)}{[\%S]} . a_{[O]}$$

A relação $(\%S)$ / $[S\%]$ é o coeficiente de partição "L" do S e se pode, pois, escrever:

$$L = Cs'/a_{[O]}$$

essa relação se observa que o coeficiente de partição do enxofre, portanto, o rendimento da dessulfuração depende da capacidade de sulfeto da escória e é inversamente proporcional ao teor de oxigênio do metal.

Para incrementar a dessulfuração é importante manter baixa a concentração de oxigênio no banho. Como se vê da equação (147), à medida que a dessulfuração se dá, oxigênio retorna ao metal, diminuindo o rendimento do processo. Para diminuir este problema, tem sido usada a adição de CaC2 na escória pois o mesmo tende a reagir com O, conforme já visto anteriormente:

CaC2 + 3O = 2 CO + CaO

O oxigênio, colocado na equação acima, pode, em princípio, vir tanto do metal como da escória, como ainda ter sido absorvido do ar. Assim, só parte do Carboneto de cálcio atuará na redução do oxigênio do metal. Mesmo assim, o método se mostra eficiente. Se houver algum excesso de carboneto de cálcio em relação ao oxigênio, no entanto, pode acontecer que o carboneto reaja formando C em lugar de CO, e esse se incorpora na fase metálica aumentando o teor no aço a produzir (o que deve ser levado em consideração).

O teor final de S do aço pode ser calculado desde que se conheça L através de:

$$[\%S]_f = \frac{[\%S]_f . P_A + (\%S)_i . P_E}{P_A + L . P_E}$$

Sendo:

[%S]f - o teor final de S no aço;
[%S]i - o teor inicial de S no aço;
(%S)i- o teor de S inicial na escória;
PA - o peso de aço e PE, o peso da escória.

Como se pode ver, para calcular o teor final de enxofre no aço, é preciso conhecer (ou impor) o valor de L. Mas este depende da escória, através de CS' que, por sua vez está relacionado com a basicidade da escória e o coeficiente γS que também é função da composição da escória. Portanto, para poder prever a efetividade de uma dessulfuração, é preciso ter dados de atividades e basicidade da escória em função da sua composição.

Cinética da dessulfuração

Tudo o que foi dito acima, corresponde à previsão termodinâmica da dessulfuração, mas não envolve dados sobre a cinética do processo. As reações de dessulfuração se dão essencialmente na interface entre banho e escória. Portanto, é preciso que o S dissolvido no metal difunda até esta interface, troque de carga com o íon O2- que difunde da escória para esse local. Posteriormente o oxigênio descarregado penetrará a fase metálica enquanto que o íon S2- se redistribuíra na escória. Sendo assim, todos os fenômenos a não ser a própria reação de troca de carga entre S e O2- são comandados pela difusão, com eventual auxílio da convecção. É de prever-se que a cinética do processo poderá ser beneficiada por agitação, que, além de facilitar a difusão, aumentará a superfície de contato entre metal e escória.

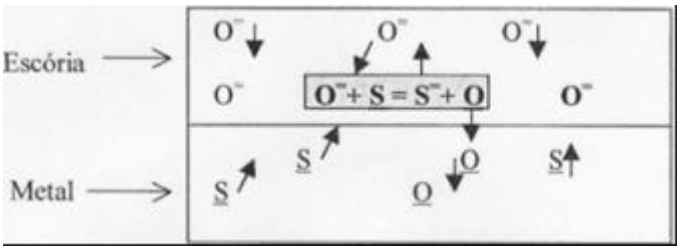


Figura 97 - As reações de dessulfuração se dão na interface entre metal e escória

A velocidade da dessulfuração pode ser descrita pela seguinte equação cinética (em função do tempo t):

$$V = \frac{d\%S_t}{dt} = -a(\%S_t - \%S_f) \qquad \text{ou} \qquad \frac{\%S_t - \%S_f}{\%S_i - \%S_f} = \exp(-a_t)$$

sendo a = constante cinética
$\%S_T = \%S$ em um tempo t

$$a = \frac{K_s.A.\rho}{P_A} \qquad K_S = (KD_S)^{1/2}$$

sendo:

KS - coeficiente de transferência de massa, função da agitação do banho e de T;
A - área interfacial;
PA - massa do aço;
ρ - densidade do aço;
DS - coeficiente de difusão do enxofre no aço;
k - constante, função da intensidade movimento convectivo.

Importância da Quantidade Relativa da Escória

Pode-se mostrar que

$$\%S = \frac{\%Si + s/10}{1 + m.L}$$

onde:

m - $ton_{esc}/ ton_{aço}$

$L = Cs'.f_S/a_O = (\%S)/\%S$ - coeficiente de partição do enxofre

$$S = \frac{kg\ de\ S_{i(escória)}}{ton_{aço}} = \frac{10(\%S)_i ton_{escória}}{ton_{aço}}$$

O enxofre residual depende, portanto, do coeficiente de partição (função específica do tipo de escória) e da relação m entre a massa de escória e a massa de metal, diminuindo com o aumento desses dois fatores.